

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10319606 A**(43) Date of publication of application: **04.12.98**

(51) Int. Cl

**G03F 7/32**  
**H01L 21/027**
(21) Application number: **09127331**(22) Date of filing: **16.05.97** (5/16/97)(71) Applicant: **SHIPLEY FUAA EAST KK**
(72) Inventor: **TAKAHASHI KENTA**  
**HIDANO MANABU**  
**AWAJI AKIRA**
(54) **DEVELOPER FOR PHOTORESIST**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a developer for a photoresist excellent in defoamability, having satisfactory wetting property and effective to prevent defective development by incorporating water, an alkali material and a compd. contg. specified polyethylene oxide groups.

**SOLUTION:** This developer contains water, an alkali material and a compd. represented by the formula  $\text{HO-B}_1\text{-A-B}_2\text{-H}$ , having an average mol.wt. of 900-4,000 and contg. 5-55 wt % polyethylene oxide groups based on the average mol.wt. In the formula, A is a polypropylene oxide group and  $\text{B}_1$  and  $\text{B}_2$  are polyethylene oxide groups. The compd. represented by the formula is a block copolymer obtd. by sandwiching a hydrophobic polypropylene oxide group A which is a polymer group contg.  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$  as constituent units between hydrophilic polyethylene oxide

groups  $\text{B}_1$  and  $\text{B}_2$  which are polymer groups each contg.  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  as constituent units and it is a nonionic surfactant. This developer is excellent in defoamability, has satisfactory wetting property and prevents defective development.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-319606

(43) 公開日 平成10年(1998)12月4日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

G 0 3 F 7/32

G 0 3 F 7/32

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 6 9 E

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-127331

(22) 出願日

平成9年(1997)5月16日

(71) 出願人 592165510

シブレイ・ファースト株式会社

東京都板橋区高島平1丁目83番1号

(72) 発明者 高橋 建太

新潟県北蒲原郡笹神村大字女堂字金屋原

300 シブレイ・ファースト株式会社

笹神工場内

(72) 発明者 肥田野 学

新潟県北蒲原郡笹神村大字女堂字金屋原

300 シブレイ・ファースト株式会社

笹神工場内

(74) 代理人 弁理士 津国 肇 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト用現像液

(57) 【要約】

【課題】 消泡性に優れかつ濡れ性が良好である、現像不良の解消に有効なフォトレジスト用現像液の提供。

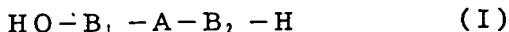
【解決手段】 ポリプロピレンオキシド基とポリエチレンオキシド基とからなるABA型ブロック共重合体を含むフォトレジスト用現像液。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1) 水；

2) アルカリ物質；および

3) 式 (I)：



(式中、Aはポリプロピレンオキシド基であり、B<sub>1</sub> およびB<sub>2</sub> はポリエチレンオキシド基である)で示される、平均分子量が900～4,000であり、平均分子量を基準としてポリエチレンオキシド基が5～55重量%含まれる化合物、または式 (II)：



(式中、A<sub>1</sub> およびA<sub>2</sub> はポリプロピレンオキシド基であり、また、Bはポリエチレンオキシド基である)で示される、平均分子量が1,000～4,000であり、平均分子量を基準としてポリエチレンオキシド基が5～55重量%含まれる化合物を含有することを特徴とするフォトレジスト用現像液

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、消泡性に優れかつ濡れ性が良好である、現像不良の解消に有効なフォトレジスト用現像液に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体工業では、集積回路の高密度化が求められている。そのために高い解像力を有するフォトレジストが使用されているが、そのひとつとして、例えばクレゾールノボラック樹脂と光分解剤のナフトキノンジアジド化合物とを組み合わせたフォトレジストのような、アルカリ可溶性フォトレジストが使用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】この種のレジストを用いた場合の現像液としては、アルカリ水溶液が用いられているが、一般的にアルカリ水溶液は微細パターンの基部まで十分に浸すことができないので、基部の裾切れ等が悪くなり寸法精度が低下するという欠点を有している。そのため、ある種のアルカリ水溶液に各種の界面活性剤を添加し、フォトレジストに対する濡れ性を向上させることが提案されている。しかし、このような界面活性剤を使用すると、泡立ち易く、生じた泡がいつまでも消えず現像不良を引き起こす場合があった。

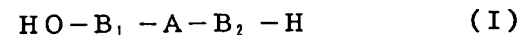
## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、

1) 水；

2) アルカリ物質；および

3) 式 (I)：



(式中、Aはポリプロピレンオキシド基であり、B<sub>1</sub> およびB<sub>2</sub> はポリエチレンオキシド基である)で示される、平均分子量が900～4,000であり、平均分子

量を基準としてポリエチレンオキシド基が5～55重量%含まれる化合物、または式 (II)：



(式中、A<sub>1</sub> およびA<sub>2</sub> はポリプロピレンオキシド基であり、また、Bはポリエチレンオキシド基である)で示される、平均分子量が1,000～4,000であり、平均分子量を基準としてポリエチレンオキシド基が5～55重量%含まれる化合物を含有するフォトレジスト用現像液である。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明で用いる水は純度の高いものの程よく、超純水が特に好ましい。

【0006】本発明で用いるアルカリ物質は特に限定されない。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の無機アルカリ；アンモニア；*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、メチルジエチルアミン、コリジン、ピペリジン、ピペラジン、トリエチレンジアミン、ピロール、2,5-ジメチルピロール等のアミン；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチルヒドロキシルアミン等のアルコールアミン；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウムが挙げられる。この中で、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドが好ましい。

【0007】アルカリ物質の添加量は、水100重量部に対して、好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは0.2～4重量部、更に好ましくは0.5～3重量部である。

【0008】本発明で用いる式 (I) の化合物は、疎水性のポリプロピレンオキシド基A〔-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-O-を構成単位とするポリマー基〕を、親水性のポリエチレンオキシド基B<sub>1</sub> およびB<sub>2</sub>〔-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-を構成単位とするポリマー基〕でサンドしたブロック共重合体であり、非イオン性界面活性剤である。

【0009】ここで、式 (I) の化合物の平均分子量は、900～4,000であり、この化合物中のポリエチレンオキシド基 (B<sub>1</sub> およびB<sub>2</sub>) の含有量は、前記平均分子量を基準として5～55重量%である。好ましくは、式 (I) の化合物の平均分子量は、900～2,200であり、この化合物中のポリエチレンオキシド基の含有量は、前記平均分子量を基準として5～35重量%である。より好ましくは、式 (I) の化合物の平均分子量は、900～2,200であり、この化合物中のポリエチレンオキシド基の含有量は、前記平均分子量を基準として5～15重量%である。最も好ましくは、式

(I) の化合物の平均分子量は、900～1,200で

あり、この化合物中のポリエチレンオキシド基の含有量は、前記平均分子量を基準として5～15重量%である。なお、 $B_1$  および  $B_2$  の合計の含有量が上記の範囲内であればよく、 $B_1$  や  $B_2$  の各々がどのような平均分子量を有していてもよい。

【0010】本発明で用いられる式 (I) の化合物としては、例えば PLURONIC (登録商標) シリーズの L31、L35、L42、L43、L44、L61、L

62、L63、L64、L72、L81、L92、L101、L121、L122、P65、P75、P84、P85、P103、P104、P105、P123 (以上、BASF社製) などが挙げられる。これらの平均分子量並びに平均分子量を基準としたポリエチレンオキシド基の含有量 (重量%) を表1に示す。

【0011】

【表1】

式 (I) の化合物	平均分子量	ポリエチレンオキシド 基の含有量 (重量%)
L31	1,100	10
L35	1,900	50
L42	1,630	20
L43	1,850	30
L44	2,200	40
L61	2,000	10
L62	2,500	20
L63	2,650	30
L64	2,900	40
P65	3,400	50
L72	2,750	20
P75	4,150	50
L81	2,750	10
P84	4,200	40
P85	4,600	50
L92	3,650	20
L101	3,800	10
P103	4,950	30
P104	5,900	40
P105	6,500	50
L121	4,400	10
L122	5,000	20
P123	5,750	30

【0012】また、本発明で用いる式 (II) の化合物は、親水性のポリエチレンオキシド基  $B$  [ $-CH_2CH_2O-$ を構成単位とするポリマー基] を、疎水性のポリプロピレンオキシド基  $A_1$  および  $A_2$  [ $-CH(CH_3)CH_2O-$ を構成単位とするポリマー基] でサンドしたブロック共重合体であり、非イオン性界面活性剤である。

【0013】ここで、式 (II) の化合物の平均分子量は、1,000～4,000であり、この化合物中のポリエチレンオキシド基 (B) の含有量は、前記平均分子量を基準として5～55重量%である。好ましくは、式 (II) の化合物の平均分子量は、1,000～4,000であり、この化合物中のポリエチレンオキシド基の含有量は、前記平均分子量を基準として15～45重量%である。また、好ましくは、式 (II) の化合物の平均分子量は、1,000～2,900であり、この化合物中のポリエチレンオキシド基の含有量は、前記平均分子量

を基準として5～55重量%である。より好ましくは、式 (II) の化合物の平均分子量は、2,000～2,900であり、この化合物中のポリエチレンオキシド基の含有量は、前記平均分子量を基準として15～45重量%である。なお、 $A_1$  および  $A_2$  の合計の含有量が上記の範囲内であればよく、 $A_1$  や  $A_2$  の各々がどのような平均分子量を有していてもよい。

【0014】本発明で用いられる式 (II) の化合物としては、例えば PLURONIC (登録商標) Rシリーズの 10R5、12R3、17R1、17R2、17R4、22R4、25R1、25R2、25R4、25R5、31R1、31R2、31R4 (以上、BASF社製) などが挙げられる。これらの平均分子量並びに平均分子量を基準としたポリエチレンオキシド基の含有量 (重量%) を表2に示す。

【0015】

【表2】

式 (II) の化合物	平均分子量	ポリエチレンオキシド 基の含有量 (重量%)
10R5	1,950	50
12R3	1,800	30
17R1	1,900	10
17R2	2,150	20
17R4	2,650	40
22R4	3,350	40
25R1	2,700	10
25R2	3,100	20
25R4	3,600	40
25R5	4,250	50
31R1	3,250	10
31R2	3,300	20
31R4	4,150	40

【0016】本発明のフォトレジスト用現像液は、水とアルカリ物質の重量を基準として、上記 (I) または (II) の化合物を好ましくは50～5,000ppm含有し、より好ましくは50～1,000ppm、更に好ましくは50～500ppm含有する。

【0017】なお、本明細書にいう「平均分子量」とは、下記の手順に従い測定された水酸基価に基づき算出されたものをいう（フタル化法）。

#### 【0018】使用する試薬

① 無水フタル酸のピリジン溶液：ピリジン300mlに無水フタル酸42gを完全に溶解させ、70℃で2時間または室温で1夜熟成させる。なお、この試薬は着色瓶中に保存し、8日以内に更新し、着色したものは使用しない。

② ピリジン

③ 0.5N水酸化ナトリウム溶液

④ フェノールフタレインのピリジン溶液 (1w/v %)

#### 【0019】手順

① 規定量の試料を300mlフラスコに正しくはかりとる〔S (g)〕。なお、採取量が1g未満の場合は10mgオーダーで、採取量が1g以上の場合にはmgオーダーで計量する。

② 無水フタル酸のピリジン溶液25mlをホールビペットで正確に加え、共せんをピリジンでシールしたうえで沸騰したウォーターバス上で2時間加熱する（15分おきに振り動かす）。

③ 加熱後、ウォーターバスから取り出し常温まで冷却する。

④ 共せんをピリジンで洗い流し（洗浄液はフラスコ内に落とす）、0.5N水酸化ナトリウム溶液を50mlホールビペットで正確に加える。

⑤ 指示薬（フェノールフタレインのピリジン溶液）を10滴加える。

⑥ 0.5N水酸化ナトリウム溶液で滴定する〔A (ml)〕。少なくとも15秒間紅色を保つ点を終点とす

る。

⑦ この試験は、同一条件で空試験を行う〔B (ml)〕。

#### 【0020】平均分子量の算出

① 水酸基価の算出

$$\text{OHV} = [28.05 \times (B - A) \times f] / S$$

式中、OHVは水酸基価 (mgKOH/g)、Bは空試験の滴定に要した0.5N水酸化ナトリウム溶液量 (ml)、Aは試料の滴定に要した0.5N水酸化ナトリウム溶液量 (ml)、fは0.5N水酸化ナトリウム溶液のファクター、Sは試料量 (g) を示す。なお、試料が遊離酸を含む場合は次式で補正する。

$$\text{補正值} = \text{水酸基価} + \text{酸価}$$

② 平均分子量の算出

$$\text{平均分子量} = (56.1 \times 2 \times 1000) / \text{OHV}$$

式中、56.1はKOHの式量、2は官能基 (OH基) の数である。

#### 【0021】

##### 【実施例】

##### 実施例1

##### 現像液の製造

2.38%トリメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液100重量部に、式 (II) の化合物に相当するBASF社製のPLURONIC-10R5を0.005重量部溶解し、前記化合物を50ppm含むフォトレジスト用現像液を製造した。

##### 【0022】濡れ性試験

4インチシリコンウエハに、ポジ型フォトレジストSR-R6809 (シブレイファースト社製) を膜厚0.9μmになるように塗布し、クリーンオープン中105℃で45秒間プレベークした。上記現像液をこのウエハに滴下し、濡れの程度を把握するために接触角計で現像液の接触角を測定した。その結果、55.2°という値が得られた。

##### 【0023】消泡性試験

上記現像液2.5mlをガラス製ホールピペットにとり、ガラス製50mlメスシリンダーに50cmの高さから滴下した。そして、滴下終了直後の泡の高さと5分後の泡の高さを測定した。なお、上記試験は、25℃で行った。その結果、滴下終了直後の泡の高さは3mmであったが、5分後には完全に消泡した。

【0024】実施例2～12および比較例1～3  
界面活性剤の種類と濃度を表1に示すように変えた以外

は、実施例1と同様の手順で濡れ性試験と消泡性試験を行った。その結果を表1に示す。表1からわかるように、本発明に係る現像液は、従来の現像液よりも接触角が小さく、しかもすべての実施例では5分後に消泡した。したがって、本発明に係る現像液は、従来の現像液よりも濡れ性および消泡性に優れたものである。

【0025】

【表3】

	有機塩基		界面活性剤		接触角(°)	泡高さ(mm)	
	種類	濃度(重量%)	種類	濃度(ppm)		滴下直後	5分後
比較例1	TMAH	2.38	なし		65.4	0	0
比較例2	"	2.38	サーフィノール455*1	50	60.3	8	2
比較例3	"	2.38	PLURONIC F68*2	500	60.3	10	7
実施例1	"	2.38	PLURONIC R 10R5	50	55.2	3	0
実施例2	"	2.38	"	250	54		
実施例3	"	2.38	"	1000	51		
実施例4	"	2.38	PLURONIC R 17R2	50	53.4	3	0
実施例5	"	2.38	"	250	47.5		
実施例6	"	2.38	"	1000	42.9		
実施例7	"	2.38	PLURONIC R 17R4	50	55.9	3	0
実施例8	"	2.38	"	250	50.8		
実施例9	"	2.38	"	1000	47.5		
実施例10	"	2.38	PLURONIC L31	50	54.5	5	0
実施例11	"	2.38	"	250	51.5		
実施例12	"	2.38	"	1000	49		

\*1 エアプロダクツアンドケミカルズ社、アセチレンアルコール系界面活性剤

\*2 式(1)の化合物(平均分子量=8,400、ポリエチレンオキシド基含有量=80重量%)

フロントページの続き

(72)発明者 淡路 明  
新潟県北蒲原郡笹神村大字女堂字金屋原  
300 シブレイ・フアーイースト株式会社  
笹神工場内

\*NOTICES\*

Pub.  
FileDec 4, 1998  
May 10, 1997

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention is excellent in antifoam, and relates to the developer for photoresists with wettability effective in the dissolution with good poor development.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the densification of an integrated circuit is called for in semiconductor industry. Therefore, although the photoresist which has high resolution is used, an alkali fusibility photoresist like the photoresist which combined for example, the cresol novolak resin and the naphthoquinonediazide compound of a photolysis agent is used as one of them.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As a developer at the time of using this kind of resist, although alkali solution is used, since alkali solution generally cannot fully be dipped to the base of a detailed pattern, the skirt piece of a base etc. becomes bad and it has the fault that a dimensional accuracy falls. Therefore, various kinds of surfactants are added in a certain kind of alkaline-water solution, and raising the wettability to a photoresist is proposed. However, when such a surfactant was used, there was a case where the bubble which was easy to foam and was produced did not disappear forever, but caused poor development.

[0004]

[Means for Solving the Problem] this invention is 1 water;

2) Alkali matter; and 3 (formula I):HO-B1-A-B2-H (I)

They are the compound which is shown by (A is a polypropylene-oxide machine among a formula, and B1 and B-2 are polyethylene-oxide machines) and with which average molecular weight is 900-4,000, and a polyethylene-oxide machine is contained five to 55% of the weight on the basis of average molecular weight, or formula (II):HO-A1-B-A2-H. (II)

It is the developer for photoresists which is shown by (A1 and A2 are polypropylene-oxide machines among a formula, and B is a polyethylene-oxide machine) and which average molecular weight is 1,000-4,000, and contains the compound with which a polyethylene-oxide machine is contained five to 55% of the weight on the basis of average molecular weight.

[0005]

[Embodiments of the Invention] The water of what has higher purity used by this invention is better, and especially its ultrapure water is desirable.

[0006] Especially the alkali matter used by this invention is not limited. For example, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a sodium silicate, a meta-sodium silicate, Inorganic alkali; ammonia, such as sodium phosphate, phosphoric-acid hydrogen sodium, a sodium carbonate, and a sodium hydrogencarbonate; N propylamine, G n propylamine, G n butylamine, a methyl diethylamine, A collidine, a piperidine, a piperazine, a triethylenediamine, a pyrrole, Amines, such as 2 and 5-dimethyl pyrrole; A dimethylethanolamine, Alcoholic amines, such as a triethanolamine and a diethylhydroxylamine; the fourth class ammonium, such as tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide, and 2-hydroxyethyl trimethylammonium hydroxide, is mentioned. In this, tetramethylammonium hydroxide is desirable.

[0007] the addition of the alkali matter -- the water 100 weight section -- receiving -- desirable -- 0.1 - 5 weight section -- more -- desirable -- 0.2 - 4 weight section -- it is 0.5 - 3 weight section still more preferably

[0008] The compound of a formula (I) used by this invention is the hydrophilic polyethylene-oxide machine B1 about hydrophobic polypropylene-oxide machine A [the polymer machine which makes -CH(CH3) CH2 O- a composition unit]. And B-2 It is the block copolymer sandwiched with [the polymer machine which makes -CH2 CH2 O- a composition unit], and is a nonionic surfactant.

[0009] Here, the average molecular weight of the compound of a formula (I) is 900-4,000, and the content of the polyethylene-oxide machine in this compound (B1 and B-2) is 5 - 55 % of the weight on the basis of the aforementioned average molecular weight. Preferably, the average molecular weight of the compound of a formula (I) is 900-2,200, and the content of the polyethylene-oxide machine in this compound is 5 - 35 % of the weight on the basis of the aforementioned average molecular weight. More preferably, the average molecular weight of the compound of a formula (I) is 900-2,200, and the content of the polyethylene-oxide machine in this compound is 5 - 15 % of the weight on the basis of the aforementioned average molecular weight. Most preferably, the average molecular weight of the compound of a formula (I) is 900-1,200, and the content of the polyethylene-oxide machine in this compound is 5 - 15 % of the weight on the basis of the aforementioned average molecular weight.

weight. In addition, B1 And B-2 It is B1 that a total content should just be within the limits of the above. B-2 Each may have what average molecular weight.

[0010] As a compound of a formula (I) used by this invention For example, PLURONIC (Registered trademark) L31, L35, L42, L43, L44, L61, L62, L63, L64, L72, L81, L92, L101, L121, L122, P65, P75, P84, P85, P103, P104, P105, P123 of series (above) The BASF A.G. make etc. is mentioned. The content (% of the weight) of the polyethylene-oxide machine on the basis of such average molecular weight and average molecular weight is shown in Table 1.

[0011]

[Table 1]

式 (I) の化合物	平均分子量	ポリエチレンオキシド 基の含有量 (重量%)
L31	1,100	10
L35	1,900	50
L42	1,630	20
L43	1,850	30
L44	2,200	40
L61	2,000	10
L62	2,500	20
L63	2,650	30
L64	2,900	40
P65	3,400	50
L72	2,750	20
P75	4,150	50
L81	2,750	10
P84	4,200	40
P85	4,600	50
L92	3,650	20
L101	3,800	10
P103	4,950	30
P104	5,900	40
P105	6,500	50
L121	4,400	10
L122	5,000	20
P123	5,750	30

[0012] Moreover, the compound of a formula (II) used by this invention is the hydrophobic polypropylene-oxide machine A1 about polyethylene-oxide machine [ of a hydrophilic property ] B [the polymer machine which makes -CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> O- a composition unit]. And A2 It is the block copolymer sandwiched with [the polymer machine which makes -CH(CH<sub>3</sub>) CH<sub>2</sub> O- a composition unit], and is a nonionic surfactant.

[0013] Here, the average molecular weight of the compound of a formula (II) is 1,000-4,000, and the content of the polyethylene-oxide machine in this compound (B) is 5 - 55 % of the weight on the basis of the aforementioned average molecular weight. Preferably, the average molecular weight of the compound of a formula (II) is 1,000-4,000, and the content of the polyethylene-oxide machine in this compound is 15 - 45 % of the weight on the basis of the aforementioned average molecular weight. Moreover, preferably, the average molecular weight of the compound of a formula (II) is 1,000-2,900, and the content of the polyethylene-oxide machine in this compound is 5 - 55 % of the weight on the basis of the aforementioned average molecular weight. More preferably, the average molecular weight of the compound of a formula (II) is 2,000-2,900, and the content of the polyethylene-oxide machine in this compound is 15 - 45 % of the weight on the basis of the aforementioned average molecular weight. In addition, A1 And A2 It is A1 that a total content should just be within the limits of the above. A2 Each may have what average molecular weight.

[0014] As a compound of a formula (II) used by this invention, ten R5 of PLURONIC(registered trademark) R series, 12R3, 17R1, 17R2, 17R4, 22R4, 25R1, 25R2, 25R4, 25R5, 31R1, 31R2, 31R4 (above, BASF A.G. make), etc. are mentioned, for example. The content (% of the weight) of the polyethylene-oxide machine on the basis of such average molecular weight and average molecular weight is shown in Table 2.

[0015]

[Table 2]



式 (II) の化合物	平均分子量	ポリエチレンオキシド 基の含有量 (重量%)
10R5	1,950	50
12R3	1,800	30
17R1	1,900	10
17R2	2,150	20
17R4	2,650	40
22R4	3,350	40
25R1	2,700	10
25R2	3,100	20
25R4	3,600	40
25R5	4,250	50
31R1	3,250	10
31R2	3,300	20
31R4	4,150	40

[0016] The developer for photoresists of this invention is 50-5,000 ppm preferably about the compound of the above (I) or (II) on the basis of the weight of water and the alkali matter. It contains and is 50-500 ppm still more preferably 50-1,000 ppm more preferably. It contains.

[0017] In addition, the "average molecular weight" said to this specification means what was computed based on the hydroxyl value measured according to the following procedure (FUTARU-ized method).

[0018] The pyridine solution of the reagent \*\* phthalic anhydride to be used: Dissolve 42g of phthalic anhydride in pyridine 300ml completely, and ripen one nights at 2 hours or a room temperature by 70 degrees C. In addition, this reagent is saved in a colored bottle and what was updated and colored within eight days does not use it.

\*\* The pyridine solution of a pyridine \*\* 0.5-N sodium-hydroxide solution \*\* phenolphthalein (1w/v %)

[0019] The sample of the amount of procedure \*\* conventions is correctly measured in 300ml flask [S (g)]. In addition, when output is less than 1g, it is 10-1mg order, and when output is 1g or more, it measures to mg order.

\*\* In addition, heat at a transfer pipet for 2 hours on the water bath boiled after carrying out the seal of the \*\*\*\*\* by the pyridine correctly [ 25ml of pyridine solutions of phthalic anhydride ] (it shakes and moves every 15 minutes).

\*\* After heating, take out from a water bath and cool to ordinary temperature.

\*\*\* -- flush a plug by the pyridine (a penetrant remover is dropped into a flask), and add 0.5-N sodium-hydroxide solution correctly with 50ml transfer pipet

\*\* Add ten drops of indicators (pyridine solution of a phenolphthalein).

\*\* Titrate with 0.5-N sodium-hydroxide solution [A (ml)]. The point which maintains red for at least 15 seconds is made into a terminal point.

\*\* This examination performs a blank test on the same conditions [B (ml)].

[0020] The amount of 0.5-N sodium-hydroxide solutions (ml) which the hydroxyl value (mgKOH/g) took OHV to among the calculation  $OHV = [28.05 \times (B-A) \times f] / S$  formula of the calculation \*\* hydroxyl value of average molecular weight, and the titration of a blank test took B, the amount of 0.5-N sodium-hydroxide solutions (ml) which the titration of a sample took A, and f show the factor of 0.5-N sodium-hydroxide solution, and S shows the amount of samples (g). In addition, when a sample contains a free acid, it amends by the following formula.

Calculation average molecular weight of correction value = hydroxyl value + acid-number \*\* average molecular weight =  $(56.1 \times 2 \times 1000) / S$  as for 56.1, the formula weight of KOH and 2 are the number of functional groups (OH basis) among a /OHV formula.

[0021]

[Example]

The 0.005 weight section dissolution of the PLURONIC-10R5 by BASF A.G. which are equivalent to the compound of a formula (II) at the 2.38% trimethylammonium hydroxide solution 100 weight section of manufactures of example 1 developer is carried out, and it is 50 ppm about the aforementioned compound. The included developer for photoresists was manufactured.

[0022] The positive-type photoresist SRR 6809 (SHIPUREI Far East company make) was applied to the 4 inches silicon wafer of wettability examinations so that it might become 0.9 micrometers of thickness, and the prebake was carried out to it for 45 seconds at 105 degrees C among clean oven. In order to drop the above-mentioned developer at this wafer and to grasp the grade which gets wet, the contact angle of a developer was measured with the contact angle plan. Consequently, the value of 55.2 degrees was acquired.

[0023] The 25ml of the antifoam test above-mentioned developers was dropped at 50ml measuring cylinder of glass from a height of 50cm for the glass transfer pipet. And the height of the bubble immediately after a dropping end and the height of the bubble of 5 minutes after were measured. In addition, the above-mentioned examination was performed at 25 degrees C. Consequently, although the height of the bubble immediately after a dropping end was 3mm, after 5 minutes, defoaming of it was carried out completely.

[0024] Except having changed the kind and concentration of one to examples 2-12 and example of comparison 3 surfactant, as shown in Table 1, it got wet in the same procedure as an example 1, and the sex test and the antifoam examination were

performed. The result is shown in Table 1. As shown in Table 1, the developer concerning this invention had the contact angle smaller than the conventional developer, and, moreover, carried out defoaming after 5 minutes in all the examples. Therefore, the developer concerning this invention excels the conventional developer in wettability and antifoam.

[0025]

[Table 3]

	有機塩基		界面活性剤		接触角(°)	泡高さ(mm)	
	種類	濃度(重量%)	種類	濃度(ppm)		直下直後	5分後
比較例1	TMAH	2.38	なし		65.4	0	0
比較例2	"	2.38	サーフィノール465*1	50	60.3	8	2
比較例3	"	2.38	PLURONIC F68*2	500	60.3	10	7
実施例1	"	2.38	PLURONIC R 10R5	50	55.2	3	0
実施例2	"	2.38	"	250	54		
実施例3	"	2.38	"	1000	51		
実施例4	"	2.38	PLURONIC R 17R2	50	53.4	3	0
実施例5	"	2.38	"	250	47.5		
実施例6	"	2.38	"	1000	42.9		
実施例7	"	2.38	PLURONIC R 17R4	50	55.9	3	0
実施例8	"	2.38	"	250	50.8		
実施例9	"	2.38	"	1000	47.5		
実施例10	"	2.38	PLURONIC L31	50	54.5	5	0
実施例11	"	2.38	"	250	51.5		
実施例12	"	2.38	"	1000	49		

\*1 エアプロダクツアンドケミカルズ社、アセチレンアルコール系界面活性剤

\*2 式(1)の化合物(平均分子量=8,400、ポリエチレンオキシド基含有量=80重量%)

[Translation done.]

## \*NOTICES\*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] 1) Water;

2) Alkali matter; and 3 (formula I):HO-B1-A-B2-H (I)

They are the compound which is shown by (A is a polypropylene-oxide machine among a formula, and B1 and B-2 are polyethylene-oxide machines) and with which average molecular weight is 900-4,000, and a polyethylene-oxide machine is contained five to 55% of the weight on the basis of average molecular weight, or formula (II):HO-A1-B-A2-H. (II)

It is the developer for photoresists characterized by containing the compound which is shown by (A1 and A2 are polypropylene-oxide machines among a formula, and B is a polyethylene-oxide machine), and with which average molecular weight is 1,000-4,000, and a polyethylene-oxide machine is contained five to 55% of the weight on the basis of average molecular weight.

[Translation done.]

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10319606 A**(43) Date of publication of application: **04.12.98**

(51) Int. Cl.

**G03F 7/32****H01L 21/027**(21) Application number: **09127331**(22) Date of filing: **16.05.97****(5/16/97)**(71) Applicant: **SHIPLEY FUAA EAST KK**(72) Inventor: **TAKAHASHI KENTA  
HIDANO MANABU  
AWAJI AKIRA**(54) **DEVELOPER FOR PHOTORESIST**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a developer for a photoresist excellent in defoamability, having satisfactory wetting property and effective to prevent defective development by incorporating water, an alkali material and a compd. contg. specified polyethylene oxide groups.

SOLUTION: This developer contains water, an alkali material and a compd. represented by the formula  $\text{HO-B}_1\text{-A-B}_2\text{-H}$ , having an average mol.wt. of 900-4,000 and contg. 5-55 wt % polyethylene oxide groups based on the average mol.wt. In the formula, A is a polypropylene oxide group and  $\text{B}_1$  and  $\text{B}_2$  are polyethylene oxide groups. The compd. represented by the formula is a block copolymer obtd. by sandwiching a hydrophobic polypropylene oxide group A which is a polymer group contg.  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$  as constituent units between hydrophilic polyethylene oxide

groups  $\text{B}_1$  and  $\text{B}_2$  which are polymer groups each contg.  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  as constituent units and it is a nonionic surfactant. This developer is excellent in defoamability, has satisfactory wetting property and prevents defective development.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO